

Geschatte en gemeten blootstelling aan oplosmiddelen in laboratoria

A.W. Zwaard¹ en M. van der Steeg²

Samenvatting

In een chemisch laboratorium werd de inhalatoire blootstelling aan organische oplosmiddelen beoordeeld. Hiertoe werden eerder verkregen resultaten per oplosmiddel vergeleken met recente blootstellingslimieten in een aangepaste worst-case benadering. De resultaten laten zien dat verlaging van de grenswaarden leidt tot een aanzienlijke verhoging van de kans op normoverschrijding. Met name voor chloroform en hexaan is de kans op blootstelling boven de grenswaarde groot. Blootstellingsmetingen met gasdiffusiebadges leveren bij kortduurende blootstelling hogere resultaten dan metingen met een infrarood spectrometer of met kleurbuisjes. Metingen van de blootstelling met gasdiffusiebadges over een werkdag suggereren dat de worst-case benadering de werkelijke blootstelling met mogelijk één of twee orden van grootte overschat. Bij het toepassen van flash chromatografie gaat de worst-case benadering niet op. Hier treden hogere concentraties op en kan, met name voor chloroform, overschrijding van de blootstellingslimiet gemakkelijk plaatsvinden.

Inleiding

In (chemische) laboratoria worden medewerkers tijdens het uitvoeren van hun werkzaamheden blootgesteld aan verschillende organische oplosmiddelen via de ademhaling. In het onderzochte laboratorium worden circa twintig oplosmiddelen regelmatig gebruikt. Uit de resultaten van een enquête onder het laboratori-

Summary

To estimate the exposure to solvents of organic vapours in a chemical laboratory a more detailed evaluation was made of the data obtained earlier. In this evaluation the results of an investigation using a questionnaire and the results of model experiments are combined with recent Dutch exposure limits. Results show that lowering of exposure limits significantly increases the probability of non-compliance, particularly for chloroform and hexane. Measurement with gas diffusion badges yields higher concentrations than with infrared absorption or with colorimetric indicator tubes. Whole-day exposure to organic solvents, determined by personal gas diffusion badges, suggests that the worst case approach overestimates the actual exposure probably by one or two orders of magnitude. Furthermore, exposure to solvents was studied during flash chromatography. In this case the worst case approach is not applicable. Higher concentrations are measured and exposure limits are easily exceeded, especially for chloroform.

Trefwoorden: laboratoria, oplosmiddelen, blootstellingschatting.

umpersoneel bleek dat ruim de helft van de medewerkers, die met chemicaliën werken, gebruik maakt van acht of meer verschillende oplosmiddelen en dat ruim 10% van hen meer dan vijftien oplosmiddelen gebruikt (Heeremans en Zwaard, 1990).

Door de enquêteresultaten te combineren met gegevens over de gebruikte hoeveelheden, ontstond een globaal beeld van de risico's van het werken met oplosmiddelen (Zwaard, 1990). Daarnaast kon de inhalatoire blootstelling aan oplosmiddelen bij het werken daarmee buiten de zuurkast worden geschat, gebaseerd op modelexperimenten (Zwaard en Verschoor, 1991). De uitvoering van deze

1. Gorlaeus Laboratoria, Rijksuniversiteit Leiden, Postbus 9502, 2300 RA Leiden.
2. Dienst voor Veiligheid en Milieu, Vrije Universiteit, Van der Boechorstraat 1, 1081 BT Amsterdam

experimenten is gebaseerd op de observatie dat nauwelijks blootstelling optreedt bij werkzaamheden die in een zuurkast worden uitgevoerd en dat de meeste blootstellingssituaties in arbeidshygiënisch opzicht overeenkomen met het overschenken van oplosmiddelen bij kamertemperatuur. Slechts bijzondere werkzaamheden, zoals filtratie bij verhoogde temperatuur en flash chromatografie, leiden tot blootstelling aan hogere concentraties.

Door de resultaten van de experimenten te combineren met de enquête-resultaten was een worst-case schatting mogelijk van de gemiddelde blootstelling aan oplosmiddelen in relatie tot de Maximale Aanvaarde Concentratie (MAC) (Zwaard, 1990).

Intussen is een aantal wettelijke grenswaarden en MAC-waarden verlaagd door de overheid. Met name de verlaging van de grenswaarde van chloroform van 10 ppm naar 1 ppm is relevant. De vraag kan worden gesteld of en, zo ja, in hoeverre de eerder getrokken conclusies daardoor veranderen. In dit artikel wordt daarom een her-evaluatie gepresenteerd van de eerder gepubliceerde resultaten alsmede een aangepaste worst-case schatting van de inhalatoire blootstelling van de medewerkers binnen het onderzochte laboratorium.

Daarnaast is aantal metingen uitgevoerd waarin de blootstelling over een acht-urige werkdag rechtstreeks is bepaald met behulp van persoonlijke gasdiffusiebadges. Teneinde de resultaten hiervan te kunnen vergelijken met eerder verkregen, op infrarood absorptie gebaseerde, resultaten werd een aantal aanvullende modelexperimenten uitgevoerd. Met de resultaten hiervan is het mogelijk om de eerder gemaakte schatting van de blootstelling te verifiëren.

Tenslotte is de blootstelling aan organische oplosmiddelen bepaald bij het zogenaamde flash chromatograferen. In organisch-chemische laboratoria is het toepassen van flash chromatografie de laatste jaren toegenomen. Bij deze scheidingstechniek wordt een mengsel van stoffen in korte tijd gescheiden met behulp van een kolom met silicagel-vulling. De loopvloeistof, een organisch oplosmiddel(mengsel), wordt hierbij met behulp van stikstof (0,5-1 bar) door een glazen kolom geperst. Kenmerkend voor de werkzaamheden is dat de experimentator gedurende de werkzaamheden dicht bij de uitstroombuiging van de kolom staat. Vanwege de grote hoogte van de opstelling, vinden de werkzaamheden veelal plaats in een zuurkast met verlaagd werkblad of – wanneer deze niet beschikbaar is – op de laboratoriumtafel buiten de zuurkast. Uit eigen waarnemingen en interviews met werknemers blijkt dat met name deze handelingen zorgen voor blootstelling aan dampen van oplosmiddelen.

Herevaluatie enquête-resultaten

Methoden

De resultaten van de eerder beschreven enquête (Heermans en Zwaard, 1990) zijn gebruikt om te komen tot een aangepaste schatting van de kans op normoverschrijding bij het werken met oplosmiddelen in het laboratorium. Daarbij is gebruik gemaakt van de huidige wettelijke grenswaarden en MAC-waarden voor twintig relevante stoffen. Deze wijken voor tien oplosmiddelen af van de eerder (1990) gebruikte grenswaarden: benzeen 2,3 ppm (was 10 ppm); chloroform 1 ppm (was 10 ppm); cyclohexaan 250 ppm (was 300 ppm); 1,4-dioxaan 11 ppm (was 50 ppm); ethanol 500 ppm (was 1000 ppm); ethylacetaat 150 ppm (was 400 ppm); hexaan 25 ppm (was 100 ppm); tetrahydrofuran 100 ppm (was 200 ppm); toluen 40 ppm (was 100 ppm) en zwavelkoolstof 10 ppm (was 20 ppm).

De enquête-resultaten werden eerder als volgt gecombineerd met de gegevens uit modelexperimenten:

- Op grond van de enquête is voor elke respondent per oplosmiddel bekend hoe lang (gemiddeld per werkdag) met de betreffende stof buiten de zuurkast wordt gewerkt.
- Uit de modelexperimenten is bekend dat in het onderzochte laboratorium onder de gebruikelijke omstandigheden tijdens overschenken van oplosmiddelen buiten de zuurkast een concentratie in de ademhalingszone wordt bereikt die gelijk is aan (maximaal) 0,25 p ppm, waarin p de dampspanning (in mbar) van het oplosmiddel bij kamertemperatuur (20 °C) is.
- Met een aantal aannames kan uit deze gegevens de inhalatoire blootstelling worden geschat en worden vergeleken met de maximale aanvaarde blootstelling:
 1. significante blootstelling vindt slechts plaats bij werken buiten de zuurkast;
 2. de blootstelling als gevolg van zelf uitgevoerde handelingen overtreft de blootstelling door werkzaamheden van collega's sterk;
 3. bij werken buiten de zuurkast treedt blootstelling op aan een concentratie gelijk aan die tijdens overschenken (in de modelexperimenten) aan de laboratoriumtafel;
 4. er is sprake van gecombineerde (gelijktijdige) blootstelling, zodat per respondent de quotiënten van de gemiddelde concentratie en MAC-waarde worden gesommeerd over alle oplosmiddelen en een waarde groter dan 1 wordt opgevat als overschrijding van de norm.

De eerste en tweede aanname worden ondersteund door alle tot nu toe uitgevoerde experimenten en staan hier niet ter discussie. De derde en vierde aanname zijn worst-case veronderstellingen, waarvan die van gelijktijdige blootstelling weinig reëel is. Daarom zijn in dit artikel, naast de frequentieverdeling van de gesommeerde MAC-fracties, ook de frequentieverdelingen per oplosmiddel beschouwd. Dit is mogelijk door per gebruiker de gemiddelde concentratie per werkdag te berekenen uit de geschatte concentratie en de tijd van werken buiten de zuurkast. Voor de frequentieverdelingen per oplosmiddel kan, onder de aanname van log-normaliteit, de verdeelingsvariabele Z worden berekend. Hieruit volgt direct per oplosmiddel de kans op overschrijding van de maximale aanvaarde concentratie.

Resultaten

Op grond van de aanname van gelijktijdige blootstelling werden eerder (Zwaard, 1990) de MAC-fracties voor alle oplosmiddelen per laboratoriummedewerker (respondent) gesommeerd en werd geconcludeerd dat de blootstelling van de meeste medewerkers gemiddeld over een jaar ligt tussen 0,1% en 10% van de blootstellingslimiet. Door de berekening opnieuw uit te voeren met de huidige (lagere) grenswaarden, treedt een verschuiving op van de frequentieverdeling. Met de nieuwe (1997) grenswaarden wordt voor één respondent een waarde berekend boven de norm, terwijl het percentage respondenten waarvoor de som een-tiende van de grenswaarde overschrijdt, stijgt van 6 tot 28. Uitgaande van een log-normale verdeling laat zich een kans op normoverschrijding berekenen van 5,5%. Op grond van de oude (1990) MAC-waarden is deze kans 1,3%.

In tabel 1 is de geschatte blootstelling per oplosmiddel nader uitgewerkt. Daarbij is per stof de mediane tijd gegeven dat het oplosmiddel buiten de zuurkast wordt gebruikt (gemiddeld per werkdag) en de daaruit berekende mediane concentratie. De geschatte concentratie is

Tabel 1: De geschatte blootstelling aan twintig oplosmiddelen, uitgedrukt in berekende concentratie tijdens modelhandelingen (0,25 p), tijd waarin buiten de zuurkast wordt gewerkt (mediaan over alle gebruikers), mediane concentratie als fractie van de MAC en overschrijdingskans (n = aantal gebruikers).

oplosmiddel (aantal gebruikers)	MAC (1997) [ppm]	berekende conc [ppm]	med.tijd gebruiker [min]	med.conc/ MAC [%]	overschr. kans [%]
aceton (n=101)	750	58	4,1	0,07	<0,01
acetonitril (n=50)	40	23	0,27	0,03	0,04
azijnzuur (n=60)	10	4,0	0,23	0,02	<0,01
benzeen (n=24)	2,3	25	0,13	0,29	0,6
chloroform (n=67)	1	50	0,45	4,7	6
cyclohexaan (n=28)	250	27	0,45	0,01	<0,01
dichloormethaan (n=56)	100	120	0,91	0,23	0,06
diethylether (n=70)	400	150	2,5	0,20	0,08
dimethylformamide (n=23)	10	1,3	0,091	0,003	<0,01
1,4-dioxaan (n=18)	11	10	0,13	0,025	0,1
ethanol (n=100)	500	15	0,91	0,01	<0,01
ethylacetaat (n=38)	150	25	0,46	0,02	<0,01
hexaan (n=38)	25	40	0,57	0,19	1
methanol (n=96)	200	32	0,91	0,02	0,06
pentaaan (n=36)	600	140	0,23	0,01	<0,01
tetrachloorkoolstof (n=25)	2	30	0,25	0,78	0,2
tetrahydrofuraan (n=40)	100	50	0,34	0,04	<0,01
tolueen (n=58)	40	7,3	0,23	0,009	<0,01
trichlooretheen (n=3)	35	20	1,7	0,20	0,02
zwavelkoolstof (n=8)	10	100	0,045	0,09	<0,01

berekend uit de dampspanning van het oplosmiddel bij kamertemperatuur met behulp van de evenredigheidsconstante 0,25 ppm/mbar. In figuur 1 is de frequentieverdeling van de geschatte concentratie weergegeven voor twee oplosmiddelen.

Modelexperimenten

Methodie

De uitvoering van de modelexperimenten met behulp van een verplaatsbare infrarood spectrometer is eerder beschreven (Zwaard en Verschoor, 1991). De ijking van de meetapparatuur vond plaats met behulp van een closed loop volgens voorschriften van de fabrikant. Tijdens het uitvoeren van een aantal kortdurende modelexperimenten (overschenken aan de laboratoriumtafel) is daarnaast de invloed van zeer kortdurende concentratiepieken op de gemeten gemiddelde concentratie onderzocht door de uitlaat van de meetapparatuur te verbinden met een opvangzak van niet-adsorberende kunststof. De inhoud van de zak werd vervolgens geanalyseerd met de zelfde meetapparatuur. De resulterende (constante) concentratie werd vergeleken met het gemiddelde van de eerder gemeten (fluctuerende) concentraties.

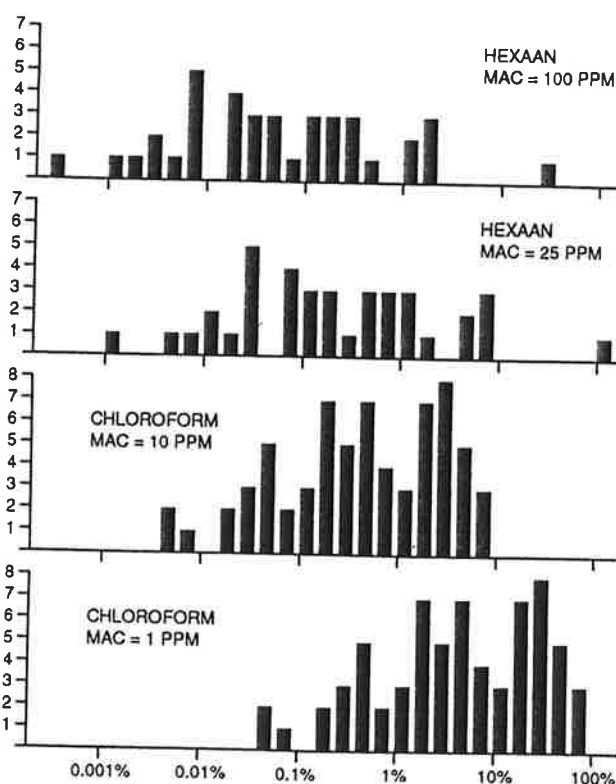
Met behulp van een proefopstelling werden de overschenkhandelingen gesimuleerd (zonder verstoring door personen) en werden de meettechnieken (met infrarood spectrometer en met gasdiffusiebadges op basis van actieve kool) vergeleken tijdens metingen gedurende een langere meetperiode.

Hiertoe werd damp gegenereerd (concentratie 100-500 ppm) door een oplosmiddel met constante snelheid op een dubbelwandige glazen koeler te druppelen met behulp van een slangenpomp bij uitgeschakelde ventilatie. De condensator werd gethermostreerd door een rondpompthermostaat met een vloeistof temperatuur van 30-35 °C. Hierdoor werd afkoeling van het verdampende oppervlak voorkomen. De niet-verdampte vloeistof werd opgevangen in een erlenmeyer. Dicht bij het verdampende oppervlak

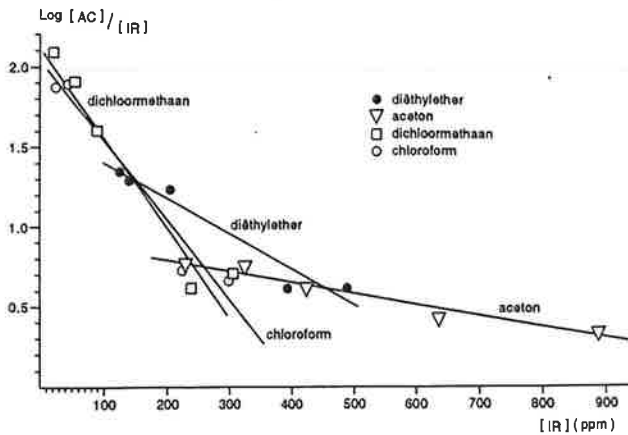
werden (naast elkaar) de aanzuigopening van de meetapparatuur en een gasdiffusiebadge geplaatst. De meetperiode bedroeg circa 40 minuten.

Tijdens het uitvoeren van de modelexperimenten werd gebruik gemaakt van een infrarood spectrometer en van persoonlijke gasdiffusiebadges, die werden bevestigd op de revers van de experimentator. De aanzuigopening van de spectrometer bevond zich op dezelfde hoogte als de

Figuur 1: Frequentieverdeling van de geschatte concentratie als fractie van de grenswaarde voor hexaan en chloroform bij oude en nieuwe grenswaarde.



Figuur 2: Verhouding tussen de concentratie bepaald met gasdiffusiebadges (AC) en die bepaald met infrarood absorptie (IR) als functie van de met behulp van een infrarood spectrometer bepaalde concentratie (IR).



badge. De badges werden na gebruik geanalyseerd door Dräger Lübeck.

In een aantal van deze kortdurende experimenten werd de lucht in de ademhalingszone van de experimentator eveneens geanalyseerd met behulp van Dräger kleurbuisjes. Tijdens de meeste van deze experimenten was de ruimteventilatie uitgeschakeld (teneinde hogere concentraties te genereren).

In de modelexperimenten werden vier oplosmiddelen overgeschonken: diëthylether, chloroform, dichloormethaan en aceton. De meeste experimenten werden uitgevoerd bij uitgeschakelde ruimteventilatie. Tijdens het overschenken werd (gedurende 2-5 minuten per experiment) de concentratie in de ademhalingszone bepaald met behulp van een infrarood spectrometer en met behulp van passieve monitoring met persoonlijke gasdiffusiebadges op basis van actieve kool.

Tijdens enkele andere modelexperimenten werd de concentratie in de ademhalingszone zowel bepaald met behulp van de infrarood-spectrometer als met zogenaamde Dräger-kleurbuisjes. De tijdsduur van deze metingen bedroeg 2 tot 8 minuten per experiment.

Resultaten

De ijking van de infrarood spectrometer met behulp van een closed loop leverde reproduceerbare resultaten. De gemeten concentraties liggen circa 10% onder de theoretische (berekende) waarden.

Bij het opnieuw meten van de mengsels via de uitlaat bleek de gemiddelde waarde van de metingen globaal overeen te komen met de inhoud van de opvangzak, hoewel afwijkingen tot maximaal 25% in beide richtingen bleken te kunnen voorkomen.

Tabel 2: Gemiddelde concentraties in (40-43 min durende) experimenten met een proefopstelling, bepaald met een infrarood spectrometer (IR) en met gasdiffusiebadges (AC).

oplosmiddel	[IR] (ppm)	[AC] (ppm)	[AC]/[IR]
diëthylether	470	520	1,1
chloroform	110	270	2,4
dichloormethaan	310	4470	15
aceton	390	170	0,43

De resultaten van de experimenten met de proefopstelling zijn weergegeven in tabel 2. De meettijden bedroegen 40 - 43 minuten.

De resultaten van de modelexperimenten met de infrarood spectrometer (IR) en de badges op basis van actieve kool (AC) zijn weergegeven in figuur 2. De figuur toont de logaritme van de concentratieverhouding voor beide meetmethoden, weergegeven als functie van de gemiddelde concentratie zoals bepaald met de infrarood spectrometer. De resultaten van de modelexperimenten met de infrarood-spectrometer (IR) en de Dräger-kleurbuisjes (D) zijn in tabel 3 weergegeven.

Blootstellingsmetingen

Methodie

Van een aantal medewerkers van het laboratorium werd met behulp van gasdiffusiebadges de blootstelling over de gehele werkdag geschat en gemeten. De selectie van deze medewerkers vond plaats op grond van directe observaties en interviews. De metingen werden uitgevoerd bij medewerkers die relatief vaak werkzaamheden buiten de zuurkast verrichten op werkdagen waarop een verhoogde blootstelling was te verwachten.

Daarnaast werd de blootstelling aan oplosmiddelen tijdens het uitvoeren van flash chromatografie in een zuurkast onderzocht met behulp van een draagbare infrarood analyser. De metingen werden uitgevoerd in de ademhalingszone gedurende de tijd van de werkzaamheden. Er werd zowel gemeten bij in- als bij uitgeschakelde zuurkast.

Resultaten

De tijd waarover handelingen buiten de zuurkast werden uitgevoerd, werd geschat en vormde de basis voor een worst-case schatting van de blootstelling. In deze schatting betekent bijvoorbeeld 10 minuten werken met ether (dampspanning 590 mbar) buiten de zuurkast dat blootstelling gedurende 10 minuten kan optreden aan 0,25 x

Tabel 3: Range van concentratie in (2-8 min durende) modelexperimenten, bepaald met infrarood absorptie (IR), kleurbuisjes (D) en gasdiffusiebadges (AC), en relatie tussen de concentraties bepaald met de drie technieken.

oplosmiddel	[IR] range (ppm)	[D] range (ppm)	[AC] range (ppm)	[D]/[IR] gem (range)	[AC]/[IR] gem (range)
diëthylether	120 - 630 (n=12)	375 - 575 (n=6)	1600 - 3500 (n=5)	0,9 (0,6 - 1,1)	14 (4,3 - 22)
chloroform	8 - 310 (n=8)	8 - 11 (n=3)	1200 - 3600 (n=4)	0,7 (0,5 - 0,9)	41 (4,7 - 74)
dichloormethaan	22 - 540 (n=8)	275 - 600 (n=3)	1000 - 4400 (n=5)	1,0 (0,8 - 1,1)	46 (4,2 - 130)
aceton	220 - 1070 (n=12)	500 - 750 (n=6)	1200 - 2200 (n=5)	1,2 (0,9 - 1,3)	4,2 (2,4 - 5,5)

Tabel 4: Blootstelling over een werkdag voor drie laboratorium-medewerkers, geschat (op basis van tijd en dampspanning) en gemeten met gasdiffusiebadges.

medewerker (draagtijd)	werkzaamheden ¹	oplosmiddel	tijd buiten zuurkast	concentratie	
				worst case	exp. (AC)
A (7,8 h)	kolom	diëthylether	10 min	3,2 ppm	2,4 ppm
	kolom	dichloormethaan	10 min	2,5 ppm	2,2 ppm
B (5,2 h)	glaswerk	aceton	1 min	0,2 ppm	< 2,4 ppm
	kolom	dichloormethaan	1 min	0,4 ppm	< 1,2 ppm
C (7,9 h)	glaswerk	aceton	0 min	0 ppm	< 1,6 ppm
	kolom	dichloormethaan	0 min	0 ppm	< 0,8 ppm
	reactie	diëthylether	0 min	0 ppm	< 0,5 ppm

1. kolom: kolomchromatografie; glaswerk: glaswerk reinigen of spoelen; reactie: oplosmiddel in synthese

Tabel 5: Globaal overzicht van handelingen bij flash chromatografie

handeling	tijd (s)
voorbereidende handelingen	
bereiding eluens	40
vullen kolom	25
'overschenken' (div.)	130
flash chromatografie	
verzamelen 'voorloop'	150
verzamelen fracties	1000
dunnelaag-chromatografie	
fracties op plaat brengen	160
platen in bak plaatsen	15
reiniging	
reinigen kolom	10
reinigen overig glaswerk	320

590 ppm = 150 ppm. Indien verder geen blootstelling plaatsvindt, komt dit neer op een gemiddelde blootstelling aan 3,2 ppm over een werkdag van 7,8 uur.

In tabel 4 is de op deze manier geschatte concentratie weergegeven, evenals de met gasdiffusiebadges gemeten gemiddelde concentratie.

Bij het uitvoeren van flash chromatografie wordt, na een aantal voorbereidende handelingen, een mengsel van stoffen in een oplosmiddel gescheiden over een kolom gevuld met silicagel. Tijdens de scheiding wordt een aantal fracties verzameld; de eerste daarvan (de zogenaamde "voorloop") bevat alleen oplosmiddel. De fracties worden geanalyseerd met behulp van dunnelaag-chromatografie. Na afloop vindt reiniging van het gebruikte glaswerk plaats. Een globaal overzicht van de handelingen is weergegeven in tabel 5.

Tijdens de werkzaamheden, die werden uitgevoerd in een zuurkast met verlaagd werkblad, werd de concentratie in de ademzone bepaald met behulp van een infrarood spectrometer. Er werd zowel gemeten bij ingeschakelde als bij uitgeschakelde zuurkast. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 6.

Discussie en conclusies

De her-evaluatie van de enquête-resultaten maakt duidelijk dat de verlaging van grenswaarden aanzienlijke invloed heeft op de risico-evaluatie. Figuur 1 laat zien dat de frequentieverdeling van de geschatte concentratie voor hexaan en chloroform verschuift. Met name voor chloroform wordt – binnen de aangepaste worst-case benadering – een aanzienlijke kans op normoverschrijding berekend (tabel 1).

Daarbij past de kanttekening dat het gebruik van oplosmiddelen binnen het onderzochte laboratorium duidelijke trends vertoont. Met name het gebruik van chloroform is sterk afgenomen (Zwaard, 1993).

Uit tabel 1 blijkt dat voor vijf oplosmiddelen – chloroform, hexaan, benzeen, tetrachloorkoolstof en 1,4-dioxaan – een overschrijdingskans wordt berekend groter dan 0,1% ($Z \leq 3,08$). Voor chloroform en hexaan is de overschrijdingskans groter dan 1% (6% resp. 1%). Voor tien van de twintig oplosmiddelen is de overschrijdingskans overigens kleiner dan 0,01% ($Z > 3,62$).

De ijkeexperimenten (en de resultaten van eerdere metingen) lijken erop te wijzen dat met de infrarood spectrometer betrouwbare globale resultaten kunnen worden verkregen voor de onderzochte blootstelling-situaties. Er lijkt geen sprake te zijn van een systematische invloed van zeer kortdurende concentratiepieken op de gemeten gemiddelde concentratie.

De concentraties die worden gevonden met de gasdiffusiebadges komen slecht overeen met de resultaten van de infrarood spectrometer. Opmerkelijk zijn de hoge concentraties die worden gevonden voor dichloormethaan. Dit

Tabel 6: Gemiddelde concentraties tijdens flash chromatografie in een zuurkast met verlaagd werkblad.

oplosmiddel	gemiddelde concentratie (ppm)	
	zuurkast ingeschakeld	zuurkast uitgeschakeld
diëthylether		
verzamelen voorloop		890 (n=1)
verzamelen fracties	10 (n=2)	240 (n=3)
chloroform		
verzamelen voorloop		80 (n=1)
verzamelen fracties	4 (n=1)	50 (n=2)

geldt zowel voor de experimenten met de proefopstelling (tabel 2) als voor de kortdurende modelexperimenten (figuur 2).

In de kortdurende modelexperimenten zijn de met behulp van gasdiffusiebadges bepaalde concentraties systematisch hoger dan de waarden die werden bepaald met de infrarood analyzer.

Tijdens deze kortdurende blootstelling (2-5 min) varieert de verhouding tussen de resultaten van beide technieken van circa 2 tot 130; in de voor de praktijk belangrijke range 10-100 ppm is de factor ongeveer 30 (10-100). De gemeten concentraties zijn overigens aanzienlijk hoger dan men mogelijk zou verwachten (op grond van de vuistregel 0,25 p). Dit is een gevolg van het feit dat de experimenten veelal werden uitgevoerd bij afwezigheid van ventilatie. De logaritme van de concentratieverhouding lijkt per oplosmiddel min of meer lineair te verlopen met de (met behulp van infrarood absorptie bepaalde) concentratie (figuur 2). Indien alle oplosmiddelen samen worden beschouwd, lijkt de concentratie-verhouding bij hoge concentraties (> 1000 ppm) tot een factor 1,5 à 2 te naderen. De experimenten met de proefopstelling suggereren dat de verhouding verder daalt bij langere meetperioden.

De hoge concentraties die werden gemeten met behulp van de gasdiffusiebadges zijn opmerkelijk, gezien de specifieke omstandigheden waaronder zij werden toegepast: kortdurende hoge concentraties en lage luchtsnelheden. Op grond van informatie van de fabrikant zou men juist (te) lage concentraties verwachten als resultaat. Er wordt uiteenlopend gedacht over de mogelijkheden om met gasdiffusiebadges betrouwbare informatie te krijgen over sterk fluctuerende concentraties (Boleij, Heederik en Kromhout, 1987; Hori en Tanaka, 1993). Voor kortdurende blootstelling (gedurende enkele minuten) lijkt het gebruik van de gasdiffusiebadges de concentratie te overschatten met minstens een orde van grootte in de gebruikelijke concentratie-range. Bij langer durende blootstelling zijn de resultaten met de badges mogelijk betrouwbaar, mits zij als orde-grootte worden opgevat. Opmerkelijk is de vrij goede overeenstemming tussen de meetresultaten verkregen met eenvoudige kleurbuisjes en de met behulp van infrarood absorptie bepaalde concentraties (tabel 3).

De meetresultaten in tabel 4 suggereren dat de worst-case benadering de werkelijke blootstelling overschat. Op grond van de beperkte gegevens lijken de gasdiffusiebadges resultaten te leveren die in orde-grootte niet sterk afwijken van de worst-case schatting. Deze zou dan 1 à 2 orden van grootte hoger zijn dan de mogelijk juiste blootstelling (zoals deze zou worden gemeten met infrarood absorptie of kleurbuisjes).

De resultaten van de metingen tijdens het uitvoeren van flash chromatografie laten zien dat de gemeten concentraties hoger zijn tijdens de voorloop dan tijdens het verzamelen van de fracties (tabel 5 en 6). Dit is een gevolg van het vrijkomen van hydratatiewarmte waardoor de temperatuur van het oplosmiddel stijgt. Vooral van het vluchtige diëthylether kunnen zo blijkbaar zeer hoge concentraties in de lucht ontstaan.

Wanneer de ventilatie van de zuurkast is ingeschakeld, blijven de concentraties ruim onder de waarde 0,25 p, die kan worden bereikt bij werken buiten de zuurkast. Wanneer de ventilatie van de zuurkast is uitgeschakeld, vindt overschrijding plaats van de waarde 0,25 p, tot maximaal circa een factor 6 bij diëthylether.

Dit illustreert dat bij dit soort handelingen de blootstelling groter kan zijn dan de *worst-case* aanname van 0,25 p ppm. Een maximale schatting van de blootstelling die kan optreden tijdens het uitvoeren van dit soort werkzaamheden is mogelijk op grond van de volgende aannames:

- flash chromatografie vindt plaats (gedurende de opgegeven tijd) buiten de zuurkast waarbij de concentraties optreden zoals gemeten met uitgeschakelde zuurkast;
- de overige handelingen vinden gedurende de geschatte tijd plaats buiten de zuurkast waarbij blootstelling optreedt aan 0,25 p ppm;
- gedurende de werkdag wordt flash chromatografie drie maal toegepast.

Eén chromatografische scheiding met chloroform levert dan:

voorloop: 80 ppm (gedurende 150 s);
fracties: 50 ppm (gedurende 1000 s);
overig: 50 ppm (= 0,25 p) (gedurende 700 s).

Als verder geen blootstelling aan chloroform plaatsvindt, betekent dit blootstelling aan gemiddeld 3,3 ppm over een werkdag. Wordt de techniek drie maal toegepast, dan stijgt dit tot gemiddeld 10 ppm.

Een scheiding met diëthylether levert:

voorloop: 890 ppm (gedurende 150 s);
fracties: 240 ppm (gedurende 1000 s);
overig: 150 ppm (= 0,25 p) (gedurende 700 s).

Als verder geen blootstelling optreedt, komt dit neer op gemiddeld 16,7 ppm over een werkdag. Wordt de techniek drie maal toegepast, dan stijgt dit tot gemiddeld 50 ppm.

Het is duidelijk dat bij het gebruik van chloroform buiten de zuurkast een aanzienlijke overschrijding van de (huidige) grenswaarde mogelijk is.

Literatuur

- Boleij, J., Heederik D. en Kromhout H. Karakterisering van blootstelling aan chemische stoffen in de werkomgeving, Pudoc, Wageningen, 1987.
- Heeremans, C.E.M. en Zwaard, A.W. Verbruik van chemicaliën en kennis van carcinogene eigenschappen, Tijdschrift voor toegepaste Arbowedenschap 3, 66-71, 1990.
- Hori, H. en Tanaka, I. Response characteristics of the diffusive sampler at fluctuating vapor concentrations, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 54, 95-101 (1993).
- Zwaard, A.W. Blootstelling aan oplosmiddelen in laboratoria, Arbeidsomstandigheden 66, 839-845, 1990.
- Zwaard, A.W. en Verschoor, C.F. Inhalatoire blootstelling aan organische oplosmiddelen in laboratoria, Tijdschrift voor toegepaste Arbowedenschap 4, 99-104 (1991).
- Zwaard, A.W. Vervanging schadelijke stoffen is meer dan een technische maatregel, Arbeidsomstandigheden 69, 281-283, 1993.